



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

⑪ Veröffentlichungsnummer:

0 251 111
A2

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

②① Anmeldenummer: 87108938.9

②② Anmeldetag: 23.06.87

(51) Int. Cl.³: **C 07 C 45/54**
C 07 C 49/395, **C 07 C 49/40-**
3
C 07 C 49/413

③ Priorität: 01.07.86 DE 3622012

④ Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/1

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

**71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)**

**(72) Erfinder: Decker, Martin, Dr.
Maria-Stuart-Strasse 21
D-6700 Ludwigshafen(DE)**

**(72) Erfinder: Fischer, Rolf, Dr.
Bergstrasse 98
D-6900 Heidelberg(DE)**

**(72) Erfinder: Franzischka, Wolfgang, Dr.
Flomersheimer Strasse 36
D-6710 Frankenthal(DE)**

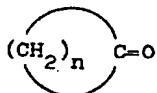
**(72) Erfinder: Kummer, Rudolf, Dr.
Kreuzstrasse 6
D-6710 Frankenthal(DE)**

⑦2 Erfinder: **Schneider, Heinz-Walter, Dr.**
Bruesseler Ring 43
D-6700 Ludwigshafen(DE)

**(72) Erfinder: Vagt, Uwe, Dr.
Paul-Neumann-Strasse 44
D-6720 Speyer(DE)**

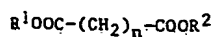
54 Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone.

57) Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone der Formel



1

in der n eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeutet, durch Umsetzung aliphatischer Dicarbonsäureester der Formel



11.

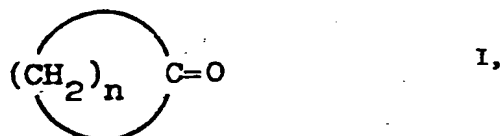
in der η die obengenannte Bedeutung hat, R^1 und R^2 für Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste stehen und R^2 zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, bei Temperaturen von 150 bis 450°C an festen oxidischen Katalysatoren.

Diese Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone durch Umsetzung aliphatischer Dicarbonsäureester an festen, oxidischen Katalysatoren in der Gas- oder Flüssigphase.

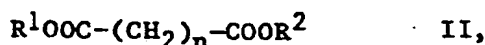
Bekanntlich läßt sich Cyclopentanon durch Erhitzen von Adipinsäure in Gegenwart von katalytischen Mengen Schwermetallsalzen in der Flüssigphase herstellen. Als Metalle werden hierbei z.B. Barium oder Thorium verwendet (siehe z.B.: Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band VII/2a, Teil 1, Seiten 637-639 (1973)). Diese Methode hat den Nachteil, daß bei den erforderlichen hohen Temperaturen Korrosionsprobleme auftreten und Schwermetalle benötigt werden.

Es war deshalb nach einem wirtschaftlich attraktiven und technisch einfach durchführbaren Verfahren zur Herstellung cyclischer Ketone, wie Cyclopentanon zu suchen.

Nach dem neuen Verfahren, das diese Anforderungen erfüllt, stellt man zyklische Ketone der Formel

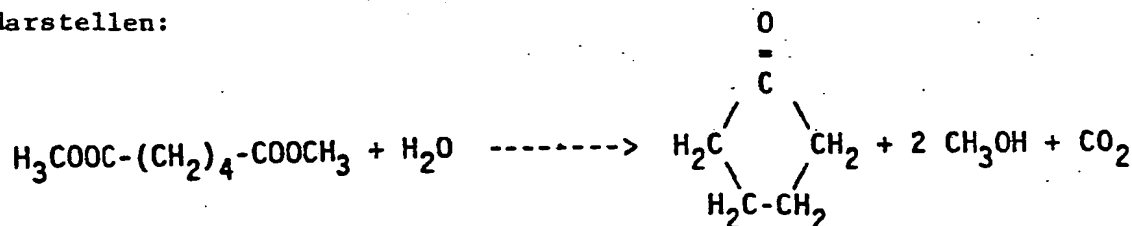


in der n eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeutet, dadurch her, daß man aliphatische Dicarbonsäureester der Formel



in der n die obengenannte Bedeutung hat und R^1 und R^2 für Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Aralkyl- oder Arylreste stehen und R^2 zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, bei Temperaturen von 150 bis 450°C an festen oxidischen Katalysatoren umsetzt.

Die erfindungsgemäße Reaktion läßt sich z.B. für die Umsetzung von Adipinsäuredimethylester zu Cyclopentanon durch die folgende Reaktionsgleichung darstellen:



- Es war bekannt, Adipinsäureester mit Hilfe stöchiometrischer Mengen starker Basen, wie Natriumalkoholaten oder Natriumamiden über das Reaktionszwischenprodukt Cyclopentanon-2-carbonsäureester in zwei Stufen in Cyclopentanon zu überführen (Dieckmann-Kondensation, s. Houben Weyl; 05 Methoden der organischen Chemie, Band VIII, S. 574 (1952). Hierbei sind drei Verfahrensschritte (Kondensation, Neutralisation, Verseifung und Decarboxylierung) notwendig. Darüber hinaus muß die verwendete Base neutralisiert werden, so daß ein erheblicher Zwangsanfall an Neutralsalzen auftritt. Demgegenüber war es überraschend, daß man cyclische 10 Ketone, wie Cyclopentanon nach dem erfindungsgemäßen Verfahren einstufig und dazu noch mit hohen Ausbeuten erhält.

- Die als Ausgangsstoffe benötigten Ester der Formel II sind aliphatische, cycloaliphatische, araliphatische oder aromatische Mono- oder Diester der 15 entsprechenden Dicarbonsäuren, wie Adipinsäure, Pimelinsäure oder Korksäure. Beispielfhaft seien folgende Reste R^1 und R^2 genannt: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert.-Butyl-, Hexyl-, Nonyl-, Dodecyl-, Cyclopentyl-, Cyclohexyl-, Phenyl- oder Benzylreste.

- 20 Beispielsweise können folgende Ester als Ausgangsstoffe verwendet werden: Adipinsäuredimethylester, Adipinsäuremonomethylester, Adipinsäurediethylester, Adipinsäuredibutylester, Adipinsäuredicyclohexylester, Adipinsäuredibenzylester, 1,7-Heptandisäuredimethylester, 1,7-Heptandisäurediethylester, 1,7-Heptandisäuremonomethylester, 1,7-Heptandisäuredibutylester, 25 ester, 1,7-Heptandisäuredicyclohexylester, 1,7-Heptandisäuredibenzylester, 1,8-Octandisäuredimethylester, 1,8-Octandisäurediethylester, 1,8-Octandisäuremonomethylester, 1,8-Octandisäuredibutylester, 1,8-Octandisäuredicyclohexylester und 1,8-Octandisäuredibenzylester.

- 30 Als Katalysatoren verwendet man feste oxidische Katalysatoren. Das sind z.B. Oxide von Elementen der I. bis V. Hauptgruppe, der I. bis VIII. Nebengruppe des periodischen Systems der Elemente oder Oxide der Seltenen Erdmetalle oder Gemische der genannten Oxide. So sind beispielsweise 35 Bortrioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, z.B. in Form von Kieselgel, Kieselgur oder Quarz, ferner Zindioxid, Bismutoxid, Kupferoxid, Zinkoxid, Lanthanoxid, Titandioxid, Zirkondioxid, Vanadiumoxide, Chromoxide, Molybdänoxide, Wolframoxide, Manganoxide, Eisenoxide, Ceroxide, Neodymoxide oder Gemische derartiger Oxide geeignet. Die Katalysatoren 40 können noch durch Aufbringen von Zusätzen, wie Säuren (z.B. Phosphorsäure) oder Basen (z.B. Natriumhydroxid) modifiziert werden. Bevorzugt sind Magnesiumoxid, Bortrioxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zinkoxid, Titandioxid oder deren Gemische, von denen Aluminiumoxid-Katalysatoren ganz besonders geeignet sind.

Es ist zwar möglich, die erfindungsgemäße Umsetzung ohne Zusatz von Wasser durchzuführen, allerdings wird durch die Zugabe von Wasser eine bemerkenswerte Erhöhung von Selektivität und Standzeit erreicht. Das Molverhältnis von Ester II zu Wasser beträgt hierbei vorteilhaft 1 : 0,05 bis 1 : 20, insbesondere 1 : 0,1 bis 1 : 5.

Die Umsetzung kann in der Gasphase oder in der flüssigen Phase, gegebenenfalls auch unter Mitverwendung von Verdünnungsmitteln durchgeführt werden. Als Verdünnungsmittel sind z.B. Lösungsmittel geeignet, die unter den Reaktionsbedingungen vollständig oder weitgehend inert sind, z.B. Ether wie Dioxan oder Tetrahydrofuran. Vorzugsweise wird in der Gasphase gearbeitet, sofern gut verdampfbare Ausgangsstoffe vorliegen.

Die Umsetzung kann diskontinuierlich oder kontinuierlich als Festbettreaktion mit Festbettkatalysatoren, beispielsweise in Sumpf- oder Rieselfahrweise in der Flüssig- oder Gasphase oder als Wirbelbettreaktion mit in auf- und abwirbelnder Bewegung befindlichen Katalysatoren in der Gasphase oder aber mit in der Flüssigphase suspendierten Festbettkatalysatoren durchgeführt werden.

Die Umsetzung findet bei Temperaturen von 150 bis 450°C, vorzugsweise bei 200 bis 400°C, insbesondere 300 bis 345°C statt. Im allgemeinen wird die Reaktion unter Atmosphärendruck durchgeführt. Es ist jedoch auch möglich, schwach verminderten oder schwach erhöhten Druck, z.B. bis zu 20 bar anzuwenden. Die Katalysatorbelastung liegt im allgemeinen bei 0,01 bis 40, vorzugsweise 0,1 bis 20 g Ester II je Gramm Katalysator und Stunde.

Die Umsetzung in der Flüssigphase wird beispielsweise so durchgeführt, daß man ein Gemisch aus dem Ester und gegebenenfalls Wasser in Gegenwart eines suspendierten Festbettkatalysators auf die gewünschte Reaktionstemperatur erhitzt. Nach Ablauf der notwendigen Reaktionszeit wird das Reaktionsgemisch abgekühlt und der Katalysator, z.B. durch Filtration, entfernt. Das Reaktionsgemisch wird anschließend zur Gewinnung des Ketons bzw. des unumgesetzten Esters fraktionierend destilliert.

Eine bevorzugte Ausführungsform des erfindungsgemäßen Verfahrens in der Gasphase sieht z.B. so aus, daß man ein Gemisch aus dem Ester und Wasser zunächst verdampft und dann, gegebenenfalls zusammen mit einem Inertgas, wie Stickstoff, Kohlendioxid oder Argon, bei der gewünschten Reaktionstemperatur gasförmig in eine in auf- und abwirbelnder Bewegung befindliche Katalysatorschicht einleitet. Der Reaktionsaustrag wird mittels geeigneter Kühlvorrichtungen kondensiert und anschließend durch fraktionierende Destillation aufgearbeitet. Unumgesetzter Ester kann zurückgeführt werden.

Das erfindungsgemäße Verfahren zur Herstellung der zyklischen Ketone, wie Cyclopentanon besitzt gegenüber den bekannten Verfahren den Vorteil, daß man das Produkt in einem Reaktionsschritt aus den einfach zugänglichen Estern mit hoher Ausbeute und Selektivität erhält.

05

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhältlichen zyklischen Ketone sind wertvolle Zwischenprodukte. So läßt sich z.B. aus Cyclopentanon durch reduktive Aminierung Cyclopentylamin herstellen, das für die Synthese von Pflanzenschutzmitteln und Pharmazeutika von Interesse ist.

10

Beispiel 1

Pro Stunde wurden 10 ml Adipinsäuredimethylester (DMA) in einen Verdampfer gepumpt und von dort gasförmig zusammen mit 3 l Stickstoff bei 15 300 bis 450°C über 15 ml des in der Tabelle I bezeichneten Katalysators geleitet. Die gasförmigen Reaktionsausträge wurden in Kühlfallen kondensiert, gewogen und gaschromatografisch analysiert. In der Tabelle I ist die Zusammensetzung der Reaktionsausträge in Abhängigkeit von der Temperatur nach jeweils 4 h Versuchszeit angegeben.

20

Tabelle I

Nr.	Katalysator	Temperatur	Cyclopentanon	DMA
		[°C]	[mol.-%]	[mol.-%]
25				
	1 10 g γ -Aluminiumoxid	320	48	38
	2 10 g δ -Aluminiumoxid	400	63	6
	3 10 g γ -Aluminiumoxid			
	+ 5 % Phosphorsäure	350	45	39
30	4 10 g Siliciumdioxid	450	26	57
	5 26 g Zinkoxid	350	26	50
	6 23 g Titandioxid	400	27	43

35 Beispiel 2

Pro Stunde wurden 13 ml eines Gemisches aus DMA, Methanol und Wasser (78,5 Gew.-% DMA, 13,5 Gew.-% Methanol und 8 Gew.-% Wasser, Molverhältnis DMA : H₂O = 1 : 1) in einen Verdampfer gepumpt und von dort zusammen mit 40 3 l Stickstoff bei Temperaturen von 300 bis 450°C über 15 ml Katalysator geleitet. Die gasförmigen Reaktionsausträge wurden in Kühlfallen kondensiert.

siert, gewogen und gaschromatografisch analysiert. In der Tabelle II sind die verwendeten Katalysatoren sowie die Zusammensetzung der Reaktionsausträge angegeben.

05 Tabelle 2

Nr.	Katalysator	Temperatur [°C]	Cyclopentanon [mol.-%]	DMA [mol.-%]
10				
1	10 g γ -Aluminiumoxid	340	74	16
2	10 g γ -Aluminiumoxid	350	69	7
3	23 g Titandioxid	400	60	19
4	10 g Magnesiumoxid	400	58	8
15	5 10 g Cobaltoxid (20 %) auf Kieselgel	350	70	8
6	10 g Bleioxid (75 %)/ Magnesiumoxid (25 %)	400	43	49
7	10 g Lithiumoxid (13,5 %)/ Magnesiumoxid	400	62	32
20	8 10 g Zinndioxid (20 %) auf Magnesiumoxid	350	43	42
9	10 g Cäsiumoxid (13,5 %) auf Kieselgel	350	60	11

25

Beispiel 3

Pro Stunde wurden 100 ml DMA bei 300°C verdampft und mit 30 l Stickstoff
 30 über 200 g (300 ml) γ -Aluminiumoxid (4-mm-Stränge), (Reaktionstemperatur 320°C) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde über eine Versuchszeit von 7,5 h in Kuhlfallen kondensiert (Gesamtzulauf-DMA: 805 g; Gesamt-
 austrag: 569 g; Zusammensetzung des Austrages nach quantitativer
 GC-Analyse: 32 Gew.-% Cyclopentanon, 52 Gew.-% DMA) und anschließend
 35 fraktionierend destilliert.

Auf diese Weise isolierte man 162 g (42 % d.Th.) reines Cyclopentanon vom Sdp. 129 bis 131°C. Zusätzlich wurden noch 297 g (37 % d.Th.) unumgesetztes DMA vom Sdp. 73 bis 85°C/2 mbar zurückerhalten.

40

Beispiel 4

- Pro Stunde wurden 10 ml Adipinsäuremonomethylester (Sdp. 162°C/10 mbar) in einen Verdampfer gepumpt und von dort gasförmig zusammen mit 3 l
- 05 Stickstoff bei 320°C über 10 g (15 ml) γ -Aluminiumoxid (4-mm-Stränge) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde über eine Versuchszeit von 10 h in Kühlfallen kondensiert, gewogen und gaschromatografisch analysiert. (Gesamtzulauf an Monoester: 109 g; Gesamtaustrag: 79 g; Zusammensetzung des Austrags: 42 Gew.-% Cyclopentanon (entsprechend einer
- 10 Ausbeute von 58 % d.Th.), 30 Gew.-% DMA und 4 Gew.-% Monoester).

Beispiel 5

- Pro Stunde wurden 13 ml eines Gemisches aus DMA, Methanol und Wasser -
- 15 (78,5 Gew.-% DMA, 13,5 Gew.-% Methanol und 8 Gew.-% Wasser, Molverhältnis DMA : H₂O = 1 : 1) in einen Verdampfer gepumpt und von dort zusammen mit 3 l Stickstoff in vier Versuchsreihen bei 300, 320, 330 und 340°C über 10 g (15 ml) γ -Aluminiumoxid (4-mm-Stänge) geleitet. Die gasförmigen Reaktionsausträge wurden in Kühlfallen kondensiert, gewogen und gaschroma-
- 20 tografisch analysiert. Nach Versuchsende wurden die Austräge der einzelnen Versuchsreihen jeweils vereinigt und gaschromatografisch analysiert. Die Tabelle III zeigt eine Zusammenfassung der Ergebnisse.

Tabelle III

25

Vers.-Nr.	Temp. [°C]	Versuchs- zeit [h]	DMA-		Cyclopentanon [mol-%]	DMA [mol-%]	Umsatz [%]	Sel. [%]
			Zulauf [g]	Austrag [g]				
30	1	300	168	1778	1963	24	66	34
	2	320	216	2366	2533	30	59	41
	3	330	192	1805	1571	60	29	71
	4	340	72	642	464	49	11	89

35

- Der Reaktionsaustrag von Vers.-Nr. 2 (320°C) wurde folgendermaßen aufgearbeitet: Zunächst wurden im Vakuum die leichtersiedenden Anteile (Cyclopentanon, Methanol, Wasser) abgezogen. Nach Zugabe von NaCl wurde die wäßrige Phase abgetrennt und die organische Phase bei Normaldruck fraktionierend destilliert. Ausbeute nach Destillation: 211 g (19 % d.Th.)
- 40 Cyclopentanon.

Der Reaktionsaustrag von Vers.-Nr. 3 (330°C) wurde folgendermaßen aufgearbeitet: Zunächst wurden im Vakuum die leichtersiedenden Anteile (Cyclopentanon, Methanol, Wasser) abgezogen und mit Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit wenig Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Auskreisen des Wassers mit Dichlormethan weitgehend getrocknet und anschließend bei Normaldruck fraktionierend destilliert. Ausbeute nach Destillation: 470 g (54 % d.Th.) Cyclopentanon.

10 Beispiel 6

Pro Stunde wurden 150 ml DMA und 33 ml Wasser (Molverhältnis DMA : H₂O = 1 : 2) bei ca. 300°C verdampft und mit 30 l Stickstoff über 200 g (300 ml) γ -Aluminiumoxid (4 mm Stränge; Katalysator aus Versuch 6) (Reaktionstemperatur 320°C) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde über eine Versuchszeit von 8 h in Kühlfallen kondensiert. (Gesamtzulauf-DMA: 1208 g; Gesamtaustrag: 1069 g; Zusammensetzung des Austrages nach quantitativer GC-Analyse: 31 Gew.-% Cyclopentanon, 26.5 Gew.-% DMA).

Zur Aufarbeitung wurden die leichtersiedenden Anteile des Reaktionsaustrages (Cyclopentanon, Wasser, Leichtsieder wie Dimethylether und Methanol) im Vakuum abgezogen und mit Dichlormethan versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase noch dreimal mit wenig Dichlormethan gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden durch Auskreisen des Wassers mit Dichlormethan weitgehend getrocknet und anschließend bei Normaldruck fraktionierend destilliert. Ausbeute nach Destillation: 300 g (51 % d.Th.) Cyclopentanon.

Beispiel 7

30

Pro Stunde wurden 150 ml DMA und 33 ml Wasser (Molverhältnis DMA : H₂O = 1 : 2) bei ca. 300°C verdampft und mit 60 l Stickstoff über 300 g (380 ml) γ -Aluminiumoxid-Wirbelkontakt (Korngröße 0,14 - 0,315 mm) (Reaktionstemperatur 330 - 360°C) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde jeweils in Kühlfallen kondensiert und gaschromatografisch analysiert. Die Tabelle IV faßt die Ergebnisse zusammen.

Tabelle IV

				DMA-					
Vers.-Nr.	Temp.	Versuchs- zeit	Zulauf	Austrag	Cyclopentanon	DMA	Umsatz	Sel.	
	[°C]	[h]	[g]	[g]	[mol-%]	[mol-%]	[%]	[%]	
05									
	1	330	4,5	730	758	54	40	60	90
	2	350	3	490	437	77	13	87	89
10	3	360	6,5	1079	837	80	2	98	82

Beispiel 8

Pro Stunde wurden 10 ml eines Gemisches aus 1,7-Hexandisäuredimethyl-
 15 ester, Methanol und Wasser (79 Gew.-% Diester, 13,4 Gew.-% Methanol und
 7,6 Gew.-% Wasser, Molverhältnis Diester: H₂O = 1 : 1) in einen Ver-
 dampfer gepumpt und von dort zusammen mit 3 Litern Stickstoff über 10 g
 (15 ml) Katalysator (Korngröße 0,5 mm) geleitet. Die gasförmigen Reak-
 tionsausträge wurden in Kühlfallen kondensiert, gewogen und gaschromato-
 20 grafisch analysiert. Die Tabelle V zeigt die Ergebnisse.

Tabelle V

25	Nr.	Temp. [°C]	Versuchs- zeit [h]	Diester-		Cyclohexanon [mol-%]	Diester [mol-%]	Umsatz [%]	Sel. [%]	Kat
				Zulauf [g]	Austrag [g]					
30	1	340	30	253	270	35	58	42	83	A
	2	350	24	188	186	35	54	65	54	B
	3	400	24	188	209	70	30	70	100	C
	4	370	24	188	220	20	63	37	54	D

Katalysator A: γ -Aluminiumoxid

35 Katalysator B: Cobaltoxid (20 %)/Kieselgel (80%)

Katalysator C: Lithiumoxid (13,5 %)/Magnesiumoxid (86,5 %)

Katalysator D: Cäsiumoxid (13,5 %)/Kieselgel (86,5 %)

Beispiel 9

40

Pro Stunde wurden 10 ml eines Gemisches aus 1,8-Octandisäuredimethyl-
 ester, Methanol und Wasser (71 Gew.-% Diester, 22,6 Gew.-% Methanol und
 6,4 Gew.-% Wasser, Molverhältnis Diester : H₂O = 1 : 1) in einen Ver-

dampfer gepumpt und von dort zusammen mit 3 Litern Stickstoff über 10 g (15 ml) Katalysator (Korngröße 0,5 mm) geleitet. Die gasförmigen Reaktionsausträge wurden in Kühlfallen kondensiert, gewogen und gaschromatografisch analysiert. In Tabelle VI sind die Ergebnisse zusammengefaßt.

05

Tabelle VI

Nr.	Temp.	Versuchs- zeit	Diester		Cycloheptanon	Diester	Umsatz	Sel. Kat	
			Zulauf	Austrag					
	[°C]	[h]	[g]	[g]	[mol-%]	[mol-%]	[%]	[%]	
10	1	340	24	161	208	14	66	34	41 A
	2	350	14	94	104	13	67	33	39 B
15	3	350	20	136	177	27	54	46	59 C

Katalysator A: γ -Aluminiumoxid

Katalysator B: Cobaltoxid(20 %)/Kieselgel (80 %)

Katalysator C: Cäsiumoxid(18,6 %)/Kieselgel (86,5 %)

20

Beispiel 10

Pro Stunde wurden 50 ml 1,7-Hexandisäuredimethylester und 33 ml Wasser bei ca. 300°C verdampft und mit 100 l Stickstoff über 300 g (380 ml)

25 γ -Aluminiumoxid-Wirbelkontakt, Korngröße 0,14 - 0,315 mm) (Reaktionstemperatur 345°C) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde in Kühlfallen kondensiert und gaschromatografisch analysiert. Tabelle VII zeigt das Ergebnis.

30 Tabelle VII

Versuchszeit [h]	Diester-	Austrag [g]	Cyclohexanon [mol-%]	Diester [mol-%]	Umsatz [%]	Sel. [%]	
	Zulauf [g]						
35	6	287	453	85	12	88	96

Beispiel 11

40 Pro Stunde wurden 50 ml 1,8-Octandisäuredimethylester und 33 ml Wasser bei ca. 300°C verdampft und mit 100 l Stickstoff über 300 g (380 ml)

γ -Aluminiumoxid-Wirbelkontakt Korngröße 0,14 - 0,315 mm) (Reaktionstemperatur 345°C) geleitet. Der gasförmige Reaktionsaustrag wurde in

Kühlfallen kondensiert und gaschromatographisch analysiert. Tabelle VII zeigt das Ergebnis.

Tabelle VIII

05

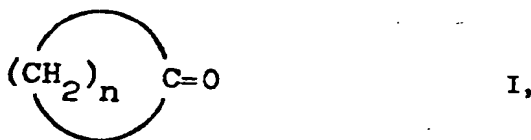
Versuchszeit [h]	Diester- Zulauf [g]	Austrag [g]	Cycloheptanon [mol-%]	Diester [mol-%]	Umsatz [%]	Sel. [%]	
10	6	299	487	29	42	58	50

Beispiel 12

- 15 In einem Wirbelschichtreaktor, der im unteren Teil eine Verteilerplatte für das Reaktionsgas und im oberen Teil eine Abscheidevorrichtung für Katalysatorstaub enthielt, wurden 750 Volumenteile (490 Gewichtsteile) δ -Aluminiumoxid der Körnung 0,06 bis 0,2 mm als Katalysator eingefüllt. Der Katalysator wurde mit 75 000 Volumenteilen Stickstoff aufgewirbelt und auf 340°C erhitzt. Je Stunde wurden 316 Gewichtsteile DMA und
- 20 66 Gewichtsteile Wasser im Stickstoffstrom bei 290°C verdampft und bei 340°C durch die Katalysatorschicht geleitet. Insgesamt wurden 3 240 Gewichtsteile DMA eingesetzt. Durch Kondensation und durch Auswaschen des Abgases mit Methanol wurden 3 179 Gewichtsteile Rohprodukt erhalten, in welchem 1 312 Gewichtsteile Cyclopentanone und 51 Gewichts-
- 25 teile DMA neben Wasser und Methanol enthalten waren. Die Ausbeute, bezogen auf umgesetztes DMA, betrug 85,2 Mol-%.

Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone der Formel



- 10 in der n eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeutet, dadurch gekennzeichnet, daß man aliphatische Dicarbonsäureester der Formel



- 15 in der n die obengenannte Bedeutung hat und R^1 und R^2 für Alkylreste mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen, Cycloalkylreste mit 5 oder 6 Kohlenstoffatomen, Aralkyl- oder Arylreste stehen und R^2 zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, bei Temperaturen von 150 bis 450°C an festen oxidischen Katalysatoren umgesetzt.

- 20 2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Oxide von Elementen der I. bis V. Hauptgruppe, der I. bis VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente oder Oxide der Seltenen Erdmetalle verwendet.

- 25 3. Verfahren nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Magnesiumoxid, Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Zinkoxid oder Titandioxid verwendet.

- 30 4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysatoren Magnesiumoxid, Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid verwendet.

- 35 5. Verfahren nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man als Katalysator Aluminiumoxid verwendet.

- 40 6. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung der Ester (II) unter Zusatz von Wasser durchführt, wobei ein Molverhältnis von II zu Wasser von 1 : 0,05 bis 1 : 20, insbesondere 1 : 0,1 bis 1 : 5 gewählt wird.

6/2

0251111

O.Z. 0050/38528

12

BASF Aktiengesellschaft

7. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß man die erfindungsgemäße Umsetzung im Wirbelbett durchführt.
8. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei Temperaturen von 300 bis 345°C vornimmt.
- 05

This Page Blank (uspto)

12) **EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

21) Anmeldenummer: 87108938.9

51) Int.Cl.³: **C 07 C 45/54**
C 07 C 49/395, C 07 C 49/40- 3
C 07 C 49/413

22) Anmeldetag: 23.06.87

30) Priorität: 01.07.86 DE 3622012

43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
07.01.88 Patentblatt 88/1

88) Veröffentlichungstag des später
veröffentlichten Recherchenberichts: 21.09.88

84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB IT NL

71) Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72) Erfinder: Decker, Martin, Dr.
Maria-Stuart-Strasse 21
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72) Erfinder: Fischer, Rolf, Dr.
Bergstrasse 98
D-6900 Heidelberg(DE)

72) Erfinder: Franzischka, Wolfgang, Dr.
Flomersheimer Strasse 36
D-6710 Frankenthal(DE)

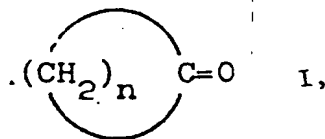
72) Erfinder: Kummer, Rudolf, Dr.
Kreuzstrasse 6
D-6710 Frankenthal(DE)

72) Erfinder: Schneider, Heinz-Walter, Dr.
Bruesseler Ring 43
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72) Erfinder: Vagt, Uwe, Dr.
Paul-Neumann-Strasse 44
D-6720 Speyer(DE)

54) Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone.

57) Verfahren zur Herstellung zyklischer Ketone der Formel



in der n eine ganze Zahl von 4 bis 6 bedeutet, durch Umsetzung aliphatischer Dicarbonsäureester der Formel



in der n die obengenannte Bedeutung hat, R¹ und R² für Alkyl-, Cycloalkyl-, Aralkyl- oder Arylreste stehen und R² zusätzlich Wasserstoff bedeuten kann, bei Temperaturen von 150 bis 450°C an festen oxidischen Katalysatoren.



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0251111

Nummer der Anmeldung

EP 87 10 8938

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
Y	DE-B-1 768 138 (BASF) * Anspruch * ---	1-3	C 07 C 45/54 C 07 C 49/395 C 07 C 49/403 C 07 C 49/413
Y	DE-C-1 025 872 (BASF) * Anspruch * ---	1	
Y	US-A-2 863 923 (N.M. BORTNICK) * Ansprüche 1,3 * ---	1-3	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 61, Nr. 11, 1964, Spalte 13179a-d, Columbus, Ohio, US; M.B. TUROVA-POLYAK et al.: "Ketones from acids in the presence of neodymium and erbium oxides", & NEFTEKHIMIYA 1964, 4(4), 603-608 -----	1,2	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 C 45/54 C 07 C 49/395 C 07 C 49/403 C 07 C 49/413
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 08-06-1988	Prüfer KNAACK
KATEGORIE DER GENANTTEN DOKUMENTE		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : nichtschriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			

P.O. FORM 150 01.82 (P0403)